O działaniu chlorku glinowego

na chlorki i bromki rodników aromatycznych.

Przez

Juliana Schramma.

Rzecz przedstawiona na posiedzeniu Wydz. mat.-przyr. d. 6 lutego 1893.; referent członek Olszewski.

Do syntez rozmaitych ciał organicznych używają chemicy już od lat piętnastu chlorku glinowego, jednego z najpotężniejszych środków syntetycznych, jakie w nowszych czasach wykryto. Mechanizm działania chlorku glinowego nie jest jednakże dotychczas należycie wyjaśniony, pomimo obszernych i gruntownych badań wielu znakomitych chemików, jak Friedla i Craftsa, Gustavsona, Anschütza, Elbsa i innych. Reakcye z chlorkiem glinowym są bowiem często zawiłe, gdyż zależą nie tylko od jakości substancyi, ale często także od jakości i ilości rozczynnika użytego do syntezy, od temperatury, a może od innych jeszcze nieznanych dotąd czynników. Jak dalece temperatura wpływa na przebieg syntez z chlorkiem glinowym, wykazałem już w pracy ogłoszonej pod tytułem: „O przestawieniach atomów w drobinach przy syntezach węglowodorów aromatycznych za pomocą chlorku glinowego“ [1]).

Udowodniłem wówczas, że pod działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorków rodników alkoholowych z benzolem, tworzą się

[1]) Kosmos XIII. 209; Mon. 1888, 586.

węglowodory aromatyczne o łańcuchach bocznych nienormalnych, ale tylko w temperaturach blizkich 0°C. W miarę podwyższania temperatury wydatność syntezy szybko się zmniejsza, tak, że już w temperaturze około 20—25°C. nie otrzymuje się żądanego węglowodoru, tylko produkta maziaste. Przebieg tych syntez przedstawiłem we wspomnianej pracy w następujący sposób: Chlorek glinowy rozkłada chlorki rodników alkoholowych na kwas solny i na odpowiedne węglowodory nienasycone, a z tymi łączy się benzol tak, że grupa fenilowa przyłącza się do węgla, znajdującego się w najniższym stopniu uwodorodnienia. Dalsze badania wykazały, że obniżenie temperatury ciał użytych do syntezy poniżej 0°C. może także wpływać na jakość otrzymanych produktów. R. Heise działał mianowicie na mieszaninę normalnego bromku propilu z benzolem, chlorkiem glinowym w temp. —2°C. i otrzymał zamiast spodziewanego izopropilobenzolu, propilobenzol normalny [1]). Po tem ważnem odkryciu Heisego jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że inne chlorki i bromki rodników alkoholowych zachowywać się będą podobnie przy dostatecznem obniżeniu temperatury, a obszerna literatura chemiczna chlorku glinowego pomnoży się zapewne wkrótce wynikami prac także pod tym względem przedsięwziętych.

Obok chlorków i bromków rodników alkoholowych tłuszczowych, zasługują jednak na bliższe zbadanie zachowania się wobec chlorku glinowego, także chlorki i bromki rodników aromatycznych, t. j. węglowodory aromatyczne, zawierające chlor lub brom w łańcuchach bocznych. Postanowiłem więc rozszerzyć pod tym względem badania nad działaniem chlorku glinowego, tem bardziej, że główne materyały do prac, t. j. same chlorki i bromki rodników aromatycznych, można otrzymać łatwo w stanie zupełnie czystym pod wpływem światła słonecznego, jak to szczegółowo wykazałem w pracach moich, odnoszących się do tego przedmiotu. Przekonałem się też w ciągu badań, że pod działaniem chlorku glinowego na te połączenia, tworzą się obok innych węglowodorów aromatycznych także węglowodory, należące do szeregu antracenu. Węglowodory tego szeregu otrzymywali już syntetycznie działaniem chlorku glinowego na mieszaniny chlorków i bromków rodników tłuszczowych z węglowodorami aromatycznymi Anschütz ze swoimi uczniami [2]), Friedel i Crafts [3]), a W. H. Perkin i W. R. Hodgkinson otrzymali także działaniem chlorku glinowego na chlorek benzylu an-

---

[1]) Ber. 24, 768.

[2]) Ann. 235, 150 i 299.

[3]) Ber. 20. R. 812.

tracen [1]), przy próbach jednakże z innymi chlorkami i bromkami rodników aromatycznych nie zauważył Anschütz węglowodorów antracenowych, pomimo umyślnie w tym celu przedsięwziętych badań [2]). A właśnie takie syntezy, chociaż znanych już węglowodorów aromatycznych, są już z tego względu interesującemi, że mogą się przyczynić do utrwalenia poglądów na ich budowę chemiczną i do tłómaczenia działania chlorku glinowego. Postanowiłem więc, obok samego mechanizmu działania chlorku glinowego na chlorki rodników aromatycznych, śledzić także warunki sprzyjające tworzeniu się węglowodorów antracenowych, a spodziewam się dojść tą drogą także do innych nieznanych jeszcze węglowodorów tego szeregu. Ponieważ jednak opracowanie tych syntez wymagać będzie dłuższego czasu, postanowiłem już obecnie ogłosić niektóre wyniki dotychczas otrzymane.

1. Działanie chlorku glinowego na chlorek benzylu.

Badaniem działania chlorku glinowego na chlorek benzylu zajmowali się już inni badacze. Perkin i Hodgkinson stwierdzili w pracy wyżej wspomnianej, że pod tem działaniem tworzy się toluol i antracen, a Friedel i Crafts, którzy użyli jako rozczynnika do reakcyi siarczku węgla, otrzymali połączenie zupełnie nierozpuszczalne w zwykłych rozczynnikach wzoru $(C_7 H_6)_x$ [3]). Pod działaniem zaś chlorku glinowego na mieszaninę chlorku benzylu z benzolem, otrzymali ostatni dwaj badacze dwufenilometan [4]). Przed innemi badaniami powtarzałem jeszcze prace wspomnianych chemików, a wyniki moich prób stwierdzają głównie to, co już oni podali, mianowicie:

1. Bez użycia rozczynnika działa chlorek glinowy bardzo gwałtownie na chlorek benzylu, nawet przy starannem chłodzeniu śniegiem, a produkt działania stanowi masę zielonawo-żółtą. Po rozkładzie produktu tego działaniem wody otrzymuje się ciało żółte, kruche, które podczas ogrzewania mięknie. W zwykłych rozczynnikach, jak w alkoholu, eterze, benzolu, toluolu, chloroformie i kwasie octowym, jest ono nierozpuszczalne, tylko częściowo rozpuszcza się w znaczniejszej ilości benzolu, a po odparowaniu tego rozczynnika pozostaje bardzo gęsta

---

[1]) Ber. 14, 261.
[2]) Ann. 235, 328.
[3]) Bl. 43, 53.
[4]) B. 17. R. 376.

i lepka masa czerwono-brunatna. Podczas destylacyi rozkłada się z wydzieleniem toluolu i antracenu.

2. Również gwałtownie działa chlorek glinowy na chlorek benzylu, gdy działa nań nawet w rozcieńczonym roztworze siarczku węgla i w obec starannego chłódzenia śniegiem. Po rozkładzie produktu działania wodą otrzymuje się toż samo ciało stałe barwy żółtej, które się tworzy i bez użycia rozczynnika.

3. Pod działaniem chlorku glinowego na chlorek benzylu, rozpuszczony w znaczniejszej ilości benzolu, tworzy się jako produkt główny dwufenilometan, jak to już sprawdzili Friedel i Crafts. Nieco odmienny wynik otrzymałem, gdy użyłem do reakcyi małą tylko ilość benzolu i działałem w temperaturze wrzenia benzolu. Za użyciem tylko 30 gr. benzolu na 50 gr. chlorku benzylu i 50 gr. chlorku glinowego, otrzymałem bowiem małą tylko ilość dwufenilometanu, a przeważnie antracen.

Przytoczone doświadczenia powtarzałem głównie w tym celu, aby sprawdzić, czy w pewnych warunkach pod działaniem chlorku glinowego na chlorek benzylu nie tworzy się mesohydroantracen; węglowodór ten powinien się bowiem utworzyć według wzoru: $2C_7H_7Cl = 2HCl + C_{14}H_{12}$, gdyby reakcya na tym punkcie się zatrzymywała. Jednak chlorek glinowy widocznie odszczepia nadzwyczaj łatwo, od drobiny utworzonego pierwotnie mesohydroantracenu, dwa atomy wodoru i zamienia go na antracen. Sprawdzili to także Friedel i Crafts, działając chlorkiem glinowym na mieszaninę chlorku metylenu z benzolem [1]). Obok dwufenilometanu otrzymali oni bowiem toluol i antracen, w miejsce spodziewanego mesohydroantracenu.

2. Działanie chlorku glinowego na α-chloroetylobenzol.

Otrzymywałem α-chloroetylobenzol, działając chlorem na etylobenzol w świetle słonecznem, tą drogą otrzymuje się bowiem produkt zupełnie czysty [2]), a do badania użyłem na 100 gr. tego ciała 100 gr. chlorku glinowego i 300 gr. benzolu. W ciągu działania utrzymywałem temperaturę mieszaniny w 0° C. a zresztą przeprowadziłem reakcyę jak zwykle, dolewając powoli za pomocą lejka z kranem do mieszaniny chlorku glinowego z połową powyższej ilości benzolu, α-chloroetylobenzol

---

[1]) Ber. 20. R. 812.

[2]) Mon. 1887. 388.

rozcieńczony drugą połową benzolu. Produkt działania rozłożyłem wodą i przemyłem, jak zwykle, rozcieńczonym roztworem sody żrącej, ale po oddestylowaniu benzolu podczas dalszej destylacyi ciała wyżej wrzące wydzielały jeszcze dość wiele kwasu solnego. W temp. 0° C. nie przebiega więc działanie całkowicie, zawsze jednak rozkłada chlorek glinowy większą część α-chloroetylobenzolu, gdyż przy cząstkowej destylacyi otrzymałem:

a) Etylobenzolu 8 gr.; b) niesym. dwufeniloetanu 35 gr.; c) 2 gr. wysoko wrzącego węglowodoru stałego, który, jak to niżej wykażę, jest sym. mesodwumetylohydroantracenem.

Obecność pierwszego z tych ciał łatwo można było przewidzieć, gdyż przy syntezach z chlorkiem glinowym prawie zawsze zostaje część chlorku lub bromku zredukowaną na węglowodór. Niesym. dwufeniloetan, główny produkt działania, wrzał po oczyszczeniu przez destylacyę w temp. 268 — 269° C., a przy utlenieniu za pomocą obliczonej ilości bezwodnika chromowego w roztworze kwasu octowego zamieniał się całkowicie na benzofenon, który się topił w temp 48—48·5° C. Najbardziej jednak interesującym był węglowodór stały, który się okazał identycznym z sym. mesodwumetylohydroantracenem, otrzymanym już przez Anschütza działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorku lub bromku etylidenu z benzolem [1]). Rozpuszczał on się łatwo w benzolu, bardzo trudno w alkoholu zimnym, a łatwiej w gorącym i krystalizował się z tego ostatniego rozczynnika w żółtych blaszkach silnie połyskujących. Przy sublimacyi zamieniał się na płaskie, silnie połyskujące, żółte igiełki, które się topiły w temp. 181° C., a po utlenieniu za pomocą obliczonej ilości bezwodnika chromowego w kwasie octowym zamieniał się całkowicie na antrachinon. Alkoholowy roztwór jego dawał z takimże roztworem kwasu pikrynowego połączenie, krystalizujące się w ciemno-czerwonych igiełkach, które tak działaniem wody jak i alkoholu rozkładały się napowrót na węglowodór i na kwas pikrynowy. Niema więc wątpliwości, że był to rzeczywiście sym. mesodwumetylohydroantracen. Do powyższych własności tego węglowodoru, podanych już przez Anschütza, należy jeszcze dodać, że stężone jego roztwory posiadają tylko słabą fluorescencyę, a rozcieńczone roztwory okazują bardzo piękną fluorescencyę niebieską.

Chlorek glinowy działa więc na α-chloroetylobenzol rozcieńczony potrójną ilością benzolu, w temp. 0° C., w ten sposób, że jako główny produkt reakcyi tworzy się niesym. dwufeniloetan według wzoru:

---

[1]) Ann. 235, 301.

$C_6H_5 . CHCl . CH_3 + C_6H_6 = HCl + (C_6H_5)_2 : CH . CH_3$. Równocześnie tworzy się także mała ilość sym. mesodwumetylohydroantracenu, mianowicie przez kondenzacyę 2-ch drobin α-chloroetylobenzolu z wydzieleniem się 2-ch drobin kwasu solnego według wzoru: $2 . C_6H_5 . CHCl . CH_3 = 2HCl + C_{16}H_{16}$.

W podobny sposób, chociaż niekorzystnie, przebiega reakcya także podczas działania chlorku glinowego na mieszaninę α-bromoetylobenzolu z benzolem w temp. 0° C. Za użyciem 50 gr. α-bromoetylobenzolu, 50 gr. chlorku glinowego i 300 gr. benzolu, otrzymałem bowiem jako produkt główny niesym. dwufeniloetan, obok produktów, które się przy destylacyi rozkładały, a które zawierały tylko bardzo małą ilość dwumetylohydroantracenu. Jest bowiem rzeczą znaną, że do syntez z chlorkiem glinowym lepiej się nadają chlorki aniżeli bromki.

W pracy swojej nad działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorku lub bromku etylidenu z benzolem, wspomina Anschütz [1]), że ilość dwumetylohydroantracenu, jaka się tworzy przy tem działaniu, zdaje się być zależną od warunków, które trudno zbadać. W pracowni jego przeprowadzano działanie to około 50 razy, a okazało się rzeczą obojętną, czy do roztworu chlorku etylidenu w siedmio lub ośmiokrotnej ilości benzolu dodaje się powoli $^3/_4$ chlorku glinowego, czy też dolewa się chlorek etylidenu powoli, za pomocą lejka z kranem, do benzolu, w którym się znajduje cała ilość chlorku glinowego. Starałem się również zbadać warunki, któreby najkorzystniej wpływały na tworzenie się tego interesującego węglowodoru w mojej syntezie, i przytoczę tu próby w tym celu przedsiębrane:

1) Do 20 gr. chlorku glinowego dolewałem powoli 20 gr. α-chloroetylobenzolu bez żadnego rozczynnika. Dopiero po skończonej reakcyi, która powoli przebiega, dodałem nieco benzolu, aby rozpuścić utworzone węglowodory, a następnie rozłożyłem produkt działania wodą i oczyściłem go, jak zwykle, rozcieńczonym roztworem kwasu solnego, sodą żrącą i wodą. Podczas destylacyi otrzymałem jednak tylko bardzo małą ilość dwumetylohydroantracenu, a przeważnie gęste niezestalające się ciała oleiste.

2) Do mieszaniny 30 gr. chlorku glinowego i 50 gr. siarczku węgla dodałem 30 gr. α-chloroetylobenzolu. Reakcya, początkowo niewidoczna, przebiegała następnie dość powoli w temper. 0° C. Produkt reakcyi stanowił masę gąbczastą, która się działaniem wody bardzo po-

---

1) A. 235, 303.

woli rozkładała, dla tego też rozłożyłem ją całkowicie dopiero podczas ogrzewania z wodą. Otrzymałem tą drogą ciało stałe, kruche, barwy żółtej, zupełnie podobne do benzylenu, jaki się w tych samych warunkach tworzy działaniem chlorku glinowego na chlorek benzylu, nierozpuszczalne w zwykłych rozczynnikach jak w benzolu, toluolu, alkoholu, eterze i kwasie octowym. Podczas destylacyi rozkładało się ono całkowicie, pozostawiając w kolbce destylacyjnej bardzo wiele zwęglonej masy, a wydzielało tylko bardzo małą ilość płynu o zapachu nieprzyjemnym. Mesodwumetylohydroantracen wcale się więc w tych warunkach nie utworzył.

3) Działałem także chlorkiem glinowym na α-chloroetylobenzol rozpuszczony w węglowodorach naftowych c. g. 0·64—0·65, a użyłem na 30 gr. α-chloroetylobenzolu, 30 gr. chlorku glinowego i 50 gr. tych węglowodorów. Reakcya przebiegała bardzo powoli w temperaturze pokojowej. Po upływie pięciu dni rozłożyłem produkt działania wodą, ale podczas następnej destylacyi nie otrzymałem wcale dwumetylohydroantracenu, tylko bardzo wysoko wrzące gęste oleje.

4) Do 30 gr. chlorku glinowego dodałem 20 gr. benzolu i ogrzałem na łaźni wodnej do temperatury wrzenia benzolu, a następnie dodałem zapomocą lejka z kranem 30 gr. α-chloroetylobenzolu. Reakcya przebiegała bardzo szybko, a produkt barwił się na czerwono. Ponieważ produkt działania rozkładał się powoli działaniem wody zimnej, ogrzewałem go z wodą aż do całkowitego rozłożenia, dodałem następnie nieco benzolu, aby węglowodór stały utrzymać w roztworze i oczyściłem, jak zwykle, przez przemycie kwasem solnym, rozcieńczonym roztworem sody żrącej i wodą. Po oddestylowaniu benzolu zestaliła się pozostałość całkowicie na twardą masę, zawierającą przeważnie dwumetylohydroantracen.

Ostatnie więc doświadczenie przedstawia najkorzystniejsze warunki do otrzymania tego interesującego węglowodoru. Wprawdzie podczas następnego oczyszczania go tak przez destylacyę, jak i za pomocą sposobu podanego przez Anschütza [1]), t. j. przez kilkakrotną krystalizacyę z alkoholu i następne strącenie ze stężonego roztworu benzolowego za pomocą alkoholu, ponosi się jeszcze znaczne straty, w każdym jednak razie jest wydatność dość zadawalająca.

Z przytoczonych doświadczeń okazuje się, że działaniem chlorku glinowego na mieszaninę α-chloroetylobenzolu z benzolem otrzymuje się

---

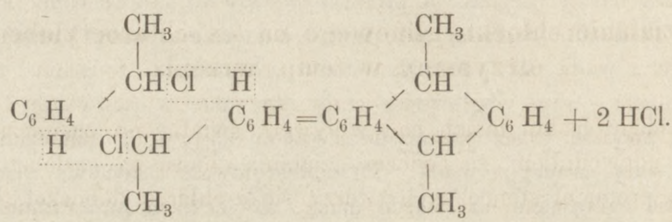
[1]) A. 235, 305.

zupełnie te same ciała, jakie Anschütz otrzymał działaniem chlorku glinowego na mieszaninę chlorku lub bromku etylidenu z benzolem, t. j. niesym. dwufeniloetan i sym. mesodwumetylohydroantracen. Wobec tego należy przyjąć, że w reakcyi badanej przez Anschütza chlorek glinowy rozkłada chlorek etylidenu na kwas solny i na chlorek winylu, który się łączy z benzolem tak, iż grupa fenilowa przyłącza się do węgla najmniej uwodorodnionego. W ten sposób tworzy się przedewszystkiem α-chloroetylobenzol według wzoru: $CHCl : CH_2 + C_6H_5 . H = C_6H_5 . CHCl . CH_3$. Dalszy przebieg reakcyi jest już w mojej syntezie i w syntezie Anschütza identyczny, α-chloroetylobenzol rozkłada się bowiem działaniem chlorku glinowego w dwojaki sposób:

a) Rozszczepia się na kwas solny i na styrol, który wobec chlorku glinowego łączy się z benzolem w ten sposób, że grupa fenilowa przyłącza się do węgla w łańcuchu bocznym najmniej uwodorodnionego, i daje niesym. dwufeniloetan:

$$C_6H_5 . CH : CH_2 + C_6H_5 . H = (C_6H_5)_2 : CH . CH_3$$

b) Dwie drobiny α-chloroetylobenzolu wydzielają dwie drobiny kwasu solnego i kondenzują się na drobinę mesodwumetylohydroantracenu, jak to uwidacznia schemat:



Ażeby sprawdzić, że przytoczone tłómaczenie działania chlorku glinowego na mieszaninę α-chloroetylobenzolu z benzolem jest właściwem, badałem także, w jaki sposób zachowuje się mieszanina samego styrolu z benzolem wobec chlorku glinowego. W nizkiej temperaturze styrol nie łączył się z benzolem, zamieniał się tylko na metastyrol, połączył się jednak przy ogrzewaniu na łaźni wodnej. Podczas następnej destylacyi produktu działania, oczyszczonego w sposób zwykły, otrzymałem małą ilość etylobenzolu, małą ilość niesym. dwufeniloetanu, a przeważnie wysoko wrzące gęste oleje. W każdym jednak razie utworzył się w tych warunkach dwufeniloetan, chociaż w małej ilości. Gdyby podczas łączenia się benzolu ze styrolem w obecności chlorku glinowego grupa fenilowa benzolu nie przyłączała się do węgla najmniej uwodorodnionego

w łańcuchu bocznym, tylko do węgla krańcowego, powinien się był utworzyć dwubenzyl.

Należy zauważyć, że w ciągu obszernych swych badań nad działaniem chlorku glinowego badał Anschütz także działanie jego na mieszaninę bromku winylu i benzolu[1]) i otrzymał obok małych ilości styrolu te same ciała, które się tworzą z α-chloroetylobenzolu i α-bromoetylobenzolu, t. j. etylobenzol, niesymm. dwufeniloetan i mesodwumetylohydroantracen. Zestawiając wyniki tego działania z wynikami działania chlorku glinowego na mięszaninę bromku etylidenu z benzolem przypuszcza Anschütz, że bromek winylu łączy się najpierw z kwasem bromowodorowym na bromek etylidenu, a ten dopiero wchodzi w reakcyę z benzolem. Zwraca jednak uwagę i na prace Hanriota i Guilberta[2]), którzy udowodnili, że bromek winylu łączy się w pewnych warunkach z benzolem wobec chlorku glinowego na (ex) bromoetylobenzol. Wobec przytoczonych wyników moich doświadczeń zdaje się być rzeczą pewną, że właśnie ten ostatni sposób tłómaczenia działania jest właściwym, że mianowicie bromek winylu łączy się najpierw z benzolem wobec chlorku glinowego na α-bromoetylobenzol, a ten dopiero daje, według wzorów wyżej przytoczonych, niesym. dwufeniloetan i meso-dwumetylohydroantracen.

3. Działanie chlorku glinowego na (ex)-chloroetylobenzol otrzymany w temp. wrzenia.

W ciągu badań moich nad wpływem światła na chemiczne podstawianie udowodniłem, że podczas działania chloru na etylobenzol pod wpływem promieni słonecznych tworzy się α-chloroetylobenzol, bez domieszki izomerycznego połączenia, że natomiast podczas działania w temperaturze wrzenia tworzy się produkt nieczysty, który jednakże zawiera w sobie α-chloroetylobenzol[3]). Działaniem sodu metalicznego na ten produkt otrzymałem bowiem dwumetylodwufeniloetan, ale działaniem sinku potasowego a następnie potażu zrącego nieotrzymałem z niego kwasu hydrocynamonowego, któryby się, według Fittiga i Kiesowa, powinien był utworzyć, gdyby ten produkt był ω-chloroetylobenzolem[4]). Jeszcze przed ogłoszeniem tych wyników moich badań okazała się wspomniana

---

[1]) A. 235, 331.
[2]) Ber. 17, R. 208.
[3]) Mon. 1887, 388.
[4]) A. 156, 246.

już obszerna praca Anschütza i jego uczniów, w której opisane jest także działanie chlorku glinowego na mięszaninę (ex)-chloroetylobenzolu otrzymanego w temp. wrzenia z benzolem [1]). Wynik doświadczenia Anschütza jest jakby potwierdzeniem poglądów Fittiga, że ten chloroetylobenzol jest ω-chloroetylobenzolom. Anschütz otrzymał bowiem podczas wspomnianego działania tylko dwubenzyl, a reakcyę przedstawia wzorem: $C_6H_5.CH_2.CH_2Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$. Ażeby sobie wyjaśnić te sprzeczne wyniki co do istoty chloroetylobenzolu Fittiga, powtarzałem także działanie chlorku glinowego na mięszaninę tego ciała z benzolem. Przypuszczałem bowiem, że Anschütz używszy tylko 10 gr. tego chloroetylobenzolu do reakcyi, mógł przeoczyć inne ciała, jakie się przy tem działaniu tworzą. W tym celu działałem na etylobenzol chlorem, początkowo w temp. wrzenia tego węglowodoru a pod koniec najwyżej w temp. 140°C. aż przybytek na wadze odpowiadał dokładnie podstawieniu jednego atomu wodoru chlorem. Do reakcyi użyłem na 70 gr. tego produktu 70 gr. chlorku glinowego i 150 gr. benzolu, a przez cały czas działania utrzymywałem temperaturę w 0°C. Po rozłożeniu produktu działania wodą i oczyszczeniu go sposobem zwykłym otrzymałem po kilkakrotnej destylacyi następujące produkta: a) etylobenzol, b) część wrzącą w temp. 275—290°C. która się okazała mieszaniną niesymm. dwufeniloetanu z dwubenzylem i c) antracen. W kolbce destylacyjnej pozostała dość znaczna ilość zwęglonej masy.

Z części wrzącej w 275—290°C. wydzieliły się po oziębieniu rombowe kryształy dwubenzylu, które się topiły w temp. 52·5°C. Płynną część uwolniłem od dwubenzylu przez wymrażanie i destylacyę, a następnie utleniałem ją obliczoną ilością bezwodnika chromowego w roztworze kwasu octowego. Otrzymałem przy tem ciało stałe, które z alkoholu krystalizowało się w rombowe słupki, topiło w temp. 48—48 5C°. i posiadało wszystkie własności benzofenonu. W części wrzącej 275—290°C. znajdował się więc obok dwubenzylu także niesymm. dwufeniloetan. Antracen rozpoznałem po trudnej rozpuszczalności w alkoholu, po formie krystalicznej i temp. topienia się w 213°C.

Że się przy tem działaniu utworzył niesymm. dwufeniloetan [2]), jest rzeczą zupełnie naturalną, bo według wyżej przytoczonych moich doświadczeń produkt działania chloru na wrzący etylobenzol zawiera α-chloroetylobenzol. Dwubenzyl możnaby uważać jako produkt pochodny ω-chloroetylobenzolu, nie mogę bowiem stanowczo twierdzić, że pro-

---

[1]) A. 235, 329.

[2]) Obecności mesodwumetylohydroantracenu przytem nie zauważyłem.

dukt działania chloru na wrzący etylobenzol nie zawiera tego połączenia, ale niepodobna w takim razie wyobrazić sobie, w jaki sposób utworzył się antracen. Przypuszczam jednak, że substancyą macierzystą tak dwubenzylu jak i antracenu, jest dwuchlorek styrolu (α-ω dwuchloroetylobenzol), są to bowiem te same ciała, które się tworzą podczas działania chlorku glinowego na mieszaninę benzolu z dwubromkiem styrolu, jak to wykażę doświadczeniem poniżej opisanem. A dwuchlorek styrolu może się łatwo tworzyć działaniem chloru na wrzący etylobenzol, nawet wobec niedostatecznej ilości chloru, tak, jak podczas działania jednej drobiny bromu na wrzący etylobenzol tworzy się dość znaczna ilość dwubromku styrolu.

4. Działanie chlorku glinowego na dwubromek styrolu (α-ω-dwubromoetylobenzol).

Dwubromek styrolu (α-ω-bromoetylobenzol) otrzymałem działaniem jednej drobiny bromu na etylobenzol w świetle słonecznem, a następnie działaniem drugiej drobiny bromu w ciemności w temp. 100°C.[1]) i oczyściłem go przez krystalizacyę z alkoholu. W celu przeprowadzenia reakcyi z chlorkiem glinowym rozpuściłem 60 gr. dwubromku styrolu w 200 gr. benzolu i dodawałem powoli ten roztwór za pomocą lejka z kranem do kolbki, w której się znajdowało 60 gr. chlorku glinowego i 50 gr. benzolu. W ciągu dolewania roztworu dwubromku styrolu utrzymywałem temperaturę w 0°C. a po dodaniu całej ilości pozostawiłem jeszcze produkt na 12 godzin w temperaturze pokojowej. Po rozłożeniu otrzymanego produktu wodą i oczyszczeniu go sposobem zwykłym, otrzymałem podczas cząstkowej destylacyi następujące ciała:

a) Mała ilość płynu wrzącego w temp. 153—158°C., która się okazała bromobenzolem, b) dość znaczną ilość płynu wrzącego w temper. 280—300°C., z którego wykrystalizował się dwubenzyl, i c) dość znaczną ilość antracenu. Pod koniec destylacyi nastąpił rozkład, a w kolbce destylacyjnej pozostała dość znaczna ilość czarnej mazi, która się zestaliła na twardą szklistą masę.

W celu sprawdzenia obecności bromobenzolu rozpuściłem płyn wrzący w temp. 153—158°C. w kwasie azotowym c. g. 1·59 ogrzanym do 90°C., a następnie dodałem nadmiaru wody. Wydzielony płyn oleisty zestalił się częściowo po oziębieniu, a ciało stałe, przekrystalizowane

---

[1]) Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie, t. XVI; Ber. 18, 354.

z alkoholu, posiadało i formę krystaliczną p-bromonitrobenzolu i temp. topienia 126°C. odpowiadającą temu połączeniu. Dwubenzyl, który w zupełnie tych samych warunkach otrzymał także Anschütz [1]), łatwo było sprawdzić po formie krystalicznej i temp. topienia w 51·5—52·5°C. Jest rzeczą bardzo prawdopodobną, że obok dwubenzylu znajdował się tam także niesymm. dwufeniloetan, nie zwróciłem jednak na to uwagi, gdyż doświadczenie z dwubromkiem styrolu wykonałem przed doświadczeniem z (ex)-chloroetylobenzolem Fittiga. Antracen topił się po dwukrotnej krystalizacyi z alkoholu i po sublimacyi w temp. 213°C. a po utlenieniu za pomocą obliczonej ilości bezwodnika chromowego w roztworze kwasu octowego zamienił się na antrachinon. Ten ostatni sublimował w żółte igiełkowate kryształy, które się topiły w temp. 277°C. i dawał reakcye opisane przez Clausa [2]). Podczas wstrząsania z eterem i ortęcią sodową dawał bowiem za dodaniem kilku kropli wody zabarwienie krwiste, tak samo, jak podczas wstrząsania z ortęcią sodową i alkoholem zawierającym wodę.

Przedewszystkiem zwraca uwagę między produktami działania obecność bromobenzolu, dowodzi ona bowiem, że chlorek glinowy rozkłada częściowo dwubromek styrolu na styrol i na brom, który tworzy z benzolem bromobenzol. Że chlorek glinowy może z połączeń zawierających wiele bromu w drobinie wydzielać brom, dowodzą również doświadczenia Anschütza, który pomiędzy produktami działania chlorku glinowego na mieszaninę tak czworobromku acetylenu, jak i trójbromku winylu, z benzolem, wykazał obecność bromobenzolu [3]). Dwubenzyl i antracen, są to te same ciała, które Anschütz otrzymał (obok trójbromku winylu) działaniem chlorku glinowego na mieszaninę dwubromku acetylenu z benzolem. Tak z tego względu, jak i ze względu na wspomniane już wyżej doświadczenie Hanriota i Guilberta należy więc przyjąć, że dwubromek acetylenu, jako połączenie nienasycone, łączy się w obec chlorku glinowego z benzolem na dwubromek styrolu: $CH\,Br:CH\,Br + C_6H_6 = C_6H_5 . CHBr . CH_2Br$, z którego się dopiero tworzy dwubenzyl i antracen. Trudno jednakże wyobrazić sobie w sposób prosty, jak się tam tworzy dwubenzyl. Nie tworzy on się przez połączenie benzolu ze styrolem, gdyż ciała te łączą się w obecności chlorku glinowego, jak już wyżej wspomniałem, na niesymm. dwufeniloetan. Jest rzeczą możliwą, że dwubromek styrolu rozkłada się działaniem chlorku glinowego częściowo z wydzieleniem kwasu bromowodo-

[1]) Ann. 235, 338.
[2]) Ber. 10, 927.
[3]) A. 235, 166 i 333.

rowego na α-bromostyrol $C_6H_5 . CBr : CH_2$, który jako połączenie nienasycone łączy się z benzolem na dwufenilobromoetan $C_6H_5 . CHBr . CH_2 . C_6H_5$. Podczas dalszego działania chlorku glinowego mógłby się dwufenilobromoetan zamieniać wprost działaniem wodoru na dwubenzyl, albo też rozszczepiać na kwas bromowodorowy i na stiben, który z wodorem dałby również dwubenzyl. Takie redukcye zauważono już przy reakcyach z chlorkiem glinowym [1]), dla tego przypuszcza także Anschütz, że tak przy działaniu dwubromku acetylenu, jak i trójbromku winylu na benzol w obecności chlorku glinowego, tworzy się najpierw jako produkt pośredni stilben, i ten dopiero zamienia się działaniem wodoru na dwubenzyl.

Tworzenie się antracenu podczas opisanej reakcyi wyobrażam sobie w ten sposób, że drobina dwubromku styrolu i drobina bromobenzolu kondensują się z wydzieleniem trzech drobin kwasu bromowodorowego na ten węglowodór, jak to uwidacznia szemat:

$$\begin{array}{llll} & \quad CH\,Br\;\;H & & \quad CH \\ C_6H_4 & \diagup \;\; | \qquad\quad C_6H_4 = 3\,H\,Br + C_6H_4 & & \diagup \;|\; \diagdown \; C_6H_4 \\ & H\;\;Br\,CH\,H\;\;Br & & \diagdown CH \diagup \end{array}$$

Za tem tłómaczeniem przemawia ta okoliczność, że pomiędzy produktami działania chlorku glinowego na mieszaninę dwubromku styrolu z benzolem znajduje się rzeczywiście bromobenzol. Starałem się jeszcze sprawdzić ten pogląd na tworzenie się antracenu w ten sposób, że na mieszaninę dwubromku styrolu z gotowym już bromobenzolem, a bez dodawania benzolu, działałem chlorkiem glinowym, używając siarczku węgla, jako rozczynnika. Jednak w tych warunkach chlorek glinowy nie oddziaływa na te ciała; tak w temp. 0° C., jak i podczas ogrzewania na łaźni wodnej do temperatury wrzenia siarczku węgla pozostaje bromobenzol i dwubromek styrolu niezmieniony. W tych samych warunkach nie powiodła się także Anschützowi synteza antracenu z dwubromku stilbenu [2]). Działaniem chlorku glinowego na dwubromek stilbenu w roztworze siarczku węgla otrzymał on bowiem tylko produkta maziaste, a za użyciem węglowodorów naftowych jako rozczynnika, dwubromek stilbenu pozostał niezmieniony.

---

[1]) Wispek i Zuber. Rozpr. Wydz. mat.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie t. IX; Ann. 218, 374.

[2]) Ann. 235, 209.

W każdym jednak razie zasługuje tworzenie się antracenu z dwubromku styrolu już z tego względu na uwagę, że się przyczynia do utrwalenia poglądów na budowę tego węglowodoru. Obok syntezy antracenu z czworobromku acetylenu i benzolu, uskutecznionej przez Anschütza [1]), tworzenie się jego z dwubromku styrolu jest bowiem doświadczalnym dowodem, że w drobinie tego węglowodoru, dwa środkowe atomy węgla, w położeniu para, połączone są z sobą bezpośrednio.

---

[1]) l. c. str. 167.